

SiH₂Cl₂ガスソース分子線エピタキシー法における 表面反応素過程の研究

著者	坂本 仁志
号	1616
発行年	1995
URL	http://hdl.handle.net/10097/10423

氏 名 坂 本 仁 志

授 与 学 位 博 士 (工 学)

学 位 授 与 年 月 日 平 成 7 年 7 月 12 日

学 位 授 与 の 根 拠 法 規 学 位 規 則 第 4 条 第 2 項

最 終 学 歴 昭 和 61 年 3 月

東北大学大学院工学研究科電子工学専攻前期課程修了

学 位 論 文 題 目 SiH_2Cl_2 ガスソース分子線エピタキシー法における
表面反応素過程の研究

論 文 審 査 委 員 東北大学教授 宮本 信雄 東北大学教授 大見 忠弘

東北大学教授 潮田 資勝 東北大学助教授 末光 眞希

論 文 内 容 要 旨

1. はじめに

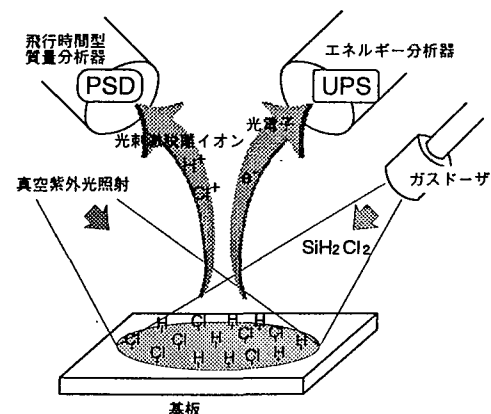
Si 半導体プロセスの重要な基本技術の 1 つであるエピタキシャル成長技術において、ガスソース分子線エピタキシー法は低温で高品質な単結晶薄膜を得る方法として期待されている。特に原料ガスとして SiH_2Cl_2 を用いた場合、高品質な膜を広い温度範囲で選択成長させることができる可能性がある。本研究では、 SiH_2Cl_2 ガスソース分子線エピタキシー法における低温成長と原子層成長制御を実現するために、結晶成長の反応を支配する SiH_2Cl_2 の解離吸着と水素・塩素の脱離の表面反応素過程を実験的に解明した。また、放射光励起による低温での結晶成長の可能性についても検討した。

2. 実験装置

Si 表面で SiH_2Cl_2 の表面反応素過程を解明するために、本研究では紫外線光電子分光法と光刺激脱離分光法を用い、ガス中での結晶成長反応を「その場」観察した(図1)。実際には、独自に開発した複合表面解析装置付結晶成長装置を中心に、その場観察のために原料ガスの導入・排気と検出器に耐ガス雰囲気のものを採用するなど光電子検出法において改良を重ねるとともに、収束型 3 段静電レンズを用いた飛行時間型質量分析装置を新たに設計・試作した。

3. 吸着反応素過程

Si(100) 表面上での SiH_2Cl_2 解離吸着反応を、表面吸着種とその存在割合については価電子と Si-2p の内殻準位の光電子スペクトルを、表面構造については RHEED 回折パターンを用いて室温から 700℃ の範囲で観察した。これより、Si(100) 表面はどの温度でも SiH_2Cl_2 の吸着によらず $(2 \times 1) + (1 \times 2)$ 構造を保持し、その Si ダングリングボンド上では monochloride (Si-Cl) と monohydride (Si-H) のみからなり、高次の chloride は存在しないことが明らかになった(図2)。これらの吸着種の存在割合は、図2における各吸着種のピークの積分強度比から求められ、図3に示すような大きな温度依存性をもつ。



UPS: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy (紫外線光電子分光)
PSD: Photo Stimulated Desorption (光刺激脱離分光)

図1 実験概念図

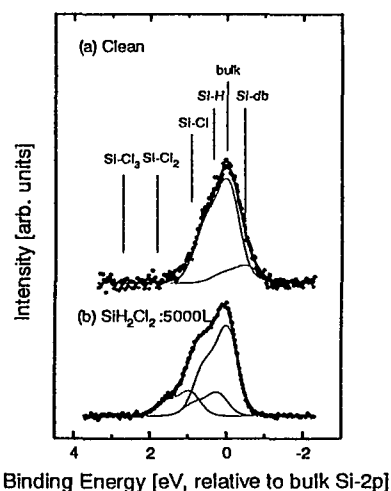


図2 Si-2p 光電子スペクトル (室温)

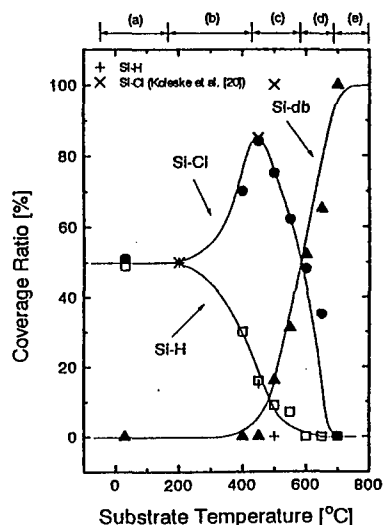


図3 各吸着種の存在割合の温度変化

上記の静的な解析を基に、Cl-3p ピーク強度の時間変化観察による動的な解析を行なった。すなわち、 SiH_2Cl_2 ガス導入後の清浄表面の露出割合の時間変化を解析的あるいは数値的に解析して図4に示すフィッティングを行ない、表1に示した室温、400°C、600°Cの各温度に対する吸着係数と反応次数を求めた。その結果、温度の上昇とともに吸着係数が減少し、逆に反応次数が増加する傾向を見出した。そして、吸着状態がさまざまな段階を経て最終的に安定な状態に移るために、全体の反応次数は各段階での反応次数の平均として表わされ、整数値をとらないことが図5のモデルから考察された。このモデルから推測された値は表1のフィッティング結果と良く一致している。

表1 SiH_2Cl_2 の吸着反応次数とその吸着・脱離係数

	RT	400°C	600°C
反応次数			
m	1.75	1.80	3.20
吸着係数			
$k_{\text{ad}} [\text{s}^{-1}]$	3.0×10^{-2}	9.0×10^{-3}	6.0×10^{-3}
脱離係数			
$k_{\text{ds}} [\text{s}^{-1}]$	—	1.0×10^{-6}	1.3×10^{-3}

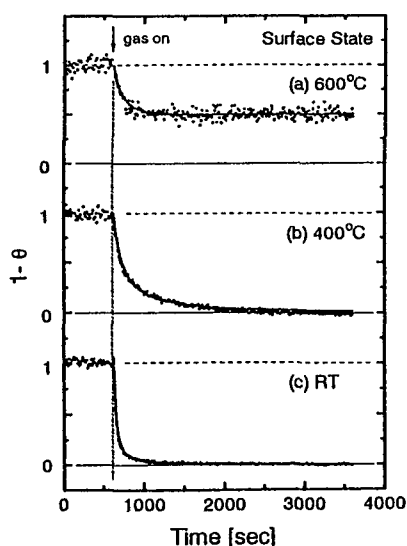


図4 表面準位ピーク強度の時間変化

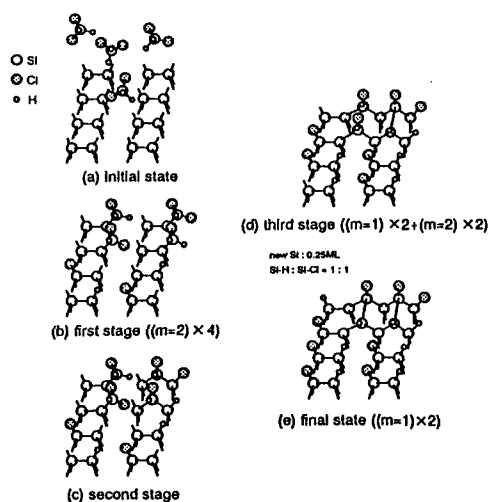


図5 室温での解離吸着モデル

4. 高温での脱離反応素過程

Si(100)-4°off と 0°off 表面での結晶成長条件に近い塩素の熱脱離反応を調べるために、600℃付近の等温加熱中の塩素の表面存在割合の時間変化を観測した（図6）。対数スケールでの直線性からこの脱離反応が1次反応であることが明らかになった。また、その時の脱離種を四重極質量分析装置で観測したところ、脱離種がSiClであると同定された。この温度領域での脱離反応は2つの領域（A, B）に分かれ、どちらの表面でも脱離係数の活性化エネルギーがそれぞれ48.1kcal/molおよび23.6kcal/mol程度であることが分かった。脱離反応が2つの領域に分けられるのは、表面が(2×1)+(1×2)構造からなっていることによる拡散異方性に起因していると考えられる。活性化エネルギーの値から、図7に示すように表面を拡散しているSi吸着原子と塩素の会合により、SiClが脱離すると予測された。ただし、観測しているのは塩素のみであるため、塩素の脱離に関しては1次反応である。一方反応素過程自身は両表面で変わらないが、脱離頻度に関しては4°off表面の方が大きいため、ステップ密度の増加によるSi吸着原子の増大がこの脱離頻度を支配していると考えられる。さらに、Si(100)とSi(111)との比較により、表面構造によってもSiClで脱離するという形態は変わらないが、Si(100)の場合とは異なってSi吸着原子の拡散係数が小さいこととステップ付近とテラス中央部でのSi吸着原子の分布密度に差があることで、領域が2つに分離するとともに脱離頻度も低くなることを示した。

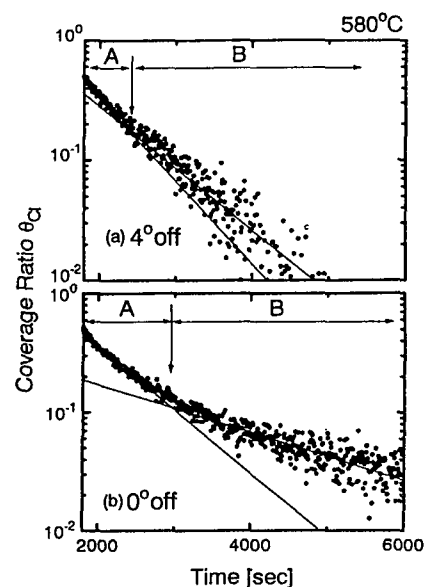


図6 580℃での塩素の脱離

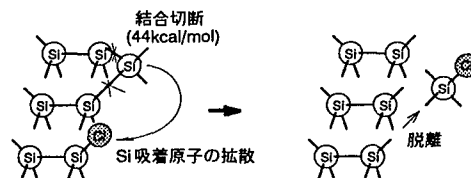


図7 Si(100)表面での脱離モデル

5. 低温での脱離反応素過程

温度が下がるにつれ、塩素の存在割合が大きくなると共にこれまで脱離に関与していなかった水素の存在割合も増加してくる。等温加熱による脱離中のこれら存在割合の時間変化より、400℃程度の低温領域では脱離速度が著しく減少することを見出した。この現象と前述の表面吸着モデルから、塩素の存在が水素の脱離を阻害していることを示唆した。

400℃付近においてはH₂としての脱離はなく、そのほとんどがHClによるものと考えられる。この脱離反応は図8の対数スケールに対する直線性から1次反応であり、水素吸着表面からの脱離との構造的な類似性から、同一ダイマー上でのペアリングによる脱離であると類推された。この脱離に必要な活性化エネルギーは25.6kcal/molで、結合エネルギーの収支計算からその妥当性が示唆された。

しかしながら、この温度での脱離頻度は非常に小さいため、プロセスの低温化のためには何等かの励起が必要とされる。本研究では、照射損傷やチャージアップなどの影響が少ないと考えられる放射光を用いて、その励起効果について確認した。この結果、熱的に解離しにくい塩素を光刺激によって水素とほぼ同じ効率で室温で除去できることを見出した。このことは、SiH₂Cl₂を用いた結晶成長において脱離反応の阻害要因となっている塩素を光照射によって低温で除去し、連続的な成長につなげるという低温プロセスの実現可能性を示唆している。

以上、結晶成長により近い等温での吸着、脱離観測により、SiH₂Cl₂ガスソース分子線エピタキシー法における表面反応素課程を解析し、そのモデルの構築を行なった。また、光刺激による脱離観測から、放射光励起による低温での結晶成長の可能性を見出すことに成功した。

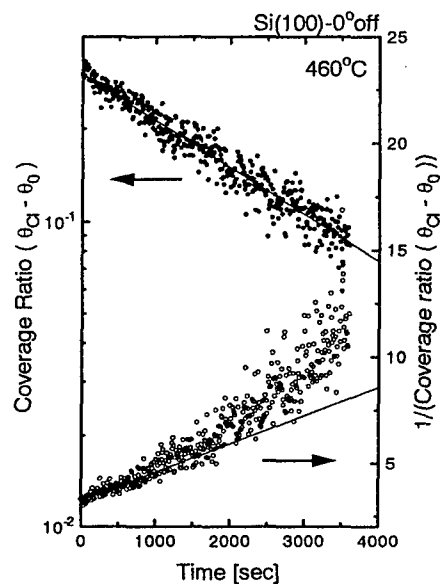


図8 460℃での脱離

審 査 結 果 の 要 旨

SiH_2Cl_2 を用いたガスソース Si エピタキシャル成長法はよく知られた成長法であるが、その素過程は殆ど明らかにされていない。本論文は、Si(100) 基板表面での吸着及び脱離反応素過程を、成長温度の状態紫外線光電子分光法 (UPS) 及び光刺激脱離法 (PSD) などを用いたその場観察から明らかにし、放射光などの光化学反応を利用したガスソース MBE 法を用いた高効率、高品質な Si エピタキシャル低温成長制御の可能性を示した研究成果を纏めたもので、全文 5 章よりなる。

第 1 章は序論である。第 2 章では、表面反応素過程を解析するための、UPS, PSD, 飛行時間型質量分析装置 (TOF-MS), 高速反射電子線回折 (RHEED) などの複合表面解析装置の製作及び、その装置に放射光を導入して SiH_2Cl_2 の解離吸着反応、その後の脱離反応素過程をその場観察する方法について述べている。

第 3 章では、Si(100)(2×1) 表面上への SiH_2Cl_2 の解離吸着過程について述べている。ガス分圧 1×10^{-6} Torr で室温から 600°C に温度を変えて吸着させると (2×1) のダイマー構造は保持され、その両端には Si-H と Si-Cl のみが存在し、その割合は吸着温度に依存する。又、吸着反応の反応次数は温度により異なり複雑で、反応経路が基板温度に大きく依存していることを明らかにした。これらの結果は表面反応モデルを考える上で興味ある知見である。

第 4 章では、Si(100)(2×1) 表面上に吸着した塩素、水素の脱離反応過程について述べている。脱離反応の測定は、吸着後ガスの供給を停止し成長環境に近い等温状態でその場観察により行った。600°C の高温領域では脱離反応次数は一次で、その活性化エネルギーは 47.3 kcal/mol で SiCl が脱離し、ステップからの Si 吸着原子の拡散が律速していることを示している。400°C の低温領域でも脱離反応は一次で、その活性化エネルギーは 25.6 kcal/mol でダイマー列上での H-H, H-Cl ペアリングによる脱離であり、Si-Cl の存在が H_2 の脱離を阻害していることを示している。これは結晶成長機構を説明する上で興味ある知見である。又、この反応素過程の理解は放射光刺激脱離法の適用により低温での高品質膜の作製の有効性を示唆している。

第 5 章は結論である。

以上要するに本論文は、 SiH_2Cl_2 ガスソース MBE において原子分子レベルでの結晶成長の素過程を明らかにし、シリコンの原子層エピタキシャル低温成長制御の可能性を示したもので、半導体結晶工学の発展に寄与するところが少ない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。